

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-268864

(P2000-268864A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
4/62		4/62	Z
4/66		4/66	A

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-65779 (P2000-65779)
(62) 分割の表示 特願平2-312481の分割
(22) 出願日 平成2年11月17日 (1990.11.17)

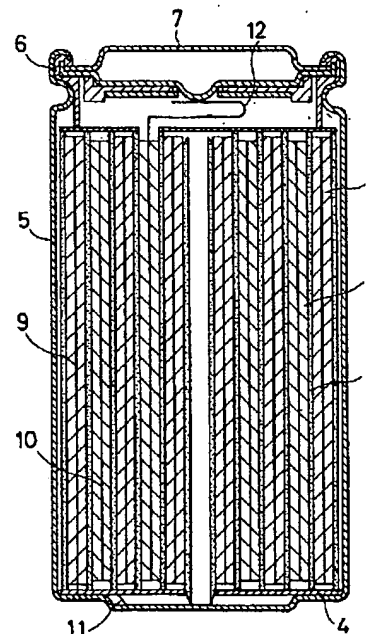
(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者 菅野 直之
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内
(72) 発明者 安齊 政則
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内
(72) 発明者 永浦 亨
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エナジー・テック内
(74) 代理人 100067736
弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度及び高温環境下における良好な充放電サイクル寿命を実現する。

【解決手段】 Li_xMO_2 (但し、MはCo, Ni, Mnの少なくとも1種を表し、xは1または0.5である。) を正極材料とし、炭素質材料を負極材料とする。正極及び負極は、集電体の両面に正極材料または材料を成形した帯状電極であり、これら正極と負極をセパレータを介して巻回することにより渦巻式電極とされている。電解液の有機溶媒は炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li_xMO_2 (但し、MはCo, Ni, Mnの少なくとも1種を表し、xは1または0.5である。)を正極材料として含む正極と、炭素質材料を負極材料として含む負極とを備え、

上記正極及び負極は、集電体の両面に上記正極材料または負極材料を成形した帯状電極であり、これら正極と負極がセパレータを介して巻回され渦巻式電極とされてなり、

電解液の有機溶媒が炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合比が容積比で75:25~15:85であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記正極及び/又は負極が結着剤としてポリフッ化ビニリデンを含み、

上記正極の集電体がアルミニウム箔であり、負極の集電体が銅箔であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池に関し、特にLiを含む複合金属酸化物を正極に、カーボン材料を負極に使用した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等と新しいポータブル電子機器が次々に出現し、ますますその小型軽量化が図られる中、携帯可能な移動電源としての電池に対しても、さらに高いエネルギー密度を有するものが求められるようになってきている。

【0003】従来、二次電池としては、一般的に鉛電池、ニッケルカドミウム電池等の水溶液系の電池が主流であるが、これらの電池は優れたサイクル特性を示すものの、エネルギー密度等の点で十分に満足のいくものとは言えず、また環境保全の立場からも問題があり、これらの電池に代わり得る二次電池の開発が望まれている。

【0004】このような状況から、無公害で、しかも高い動作電圧のために高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池(いわゆるリチウム二次電池)に大変な関心が寄せられている。

【0005】非水電解液電池において、電池のエネルギー密度は陽極の特性で決まり、これまで非常に多くの正極材が提案され評価検討されている。

【0006】これに対して、二次電池の場合、開発の正否はいかに良好なサイクル特性を示すリチウム負極を開発するかにかかっている。

【0007】しかしながら、かかる観点から見たとき、リチウム負極に関する開発の成果は甚だ少ないと言わざ

るを得ない。

【0008】例えば、単3型の電池サイズで、負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池が発表され、その優れた特性が紹介されているが、リチウム負極にまつわる幾つかの厄介な問題は未だ未解決である。

【0009】すなわち、負極にリチウム金属、あるいはリチウム合金を使用する非水電解液二次電池では、充放電サイクルの繰返しに伴いリチウムが不活性化して粉末状に堆積すると共に、充電時にリチウムがデンドライト状に結晶成長し、セパレータ膜の微孔あるいはセパレータ不織布の繊維間空隙を通過して正極にまで到達し、内部短絡を引き起こすため、十分な充放電サイクル寿命が得られない。さらには、金属リチウムの活性が非常に高いので、安全性の点でも問題を残している。

【0010】そこで、リチウム負極に代わる負極材として、いわゆるLi-CIC(カーボン-リチウム層間化合物)電極が開発され、サイクル寿命等の点で大いに有望視されている。すなわち、ある種のカーボン材料にリチウムイオンがインターカレーションした、いわゆるカーボン-リチウム層間化合物(Li-Carbon Intercalation Compounds)は、リチウム塩を含む有機電解液中で、電気化学的にリチウムイオンの脱ドーブ・ドーブを伴って可逆的な酸化還元反応が可能であり、その酸化還元電位も約0.02~1.0Vの範囲であるため、適当な正極材との組み合わせにおいて、非水電解液二次電池の優秀な負極材となり得る。すなわち、前記カーボン-リチウム層間化合物を負極とする電池システムでは、放電においては、負極カーボンにドーブされていたリチウムイオンが正極へ移行して負極から外部回路を通してやってくる電子を正極体内部でエスコートする役割を演じ、また充電においては、正極に移行していたリチウムイオンが負極に戻り、外部回路を通して戻ってくる電子を負極体内部でエスコートする役割を演ずる。したがって、充放電のいかなる過程においても、電池内部に金属リチウムが存在しないこととなるために、不活性リチウムの堆積やデンドライトの成長等が起こることはない。また、正極活物質、負極活物質の結晶構造が崩れにくいので、極めて良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0011】一方、非水電解液二次電池において、良好な充放電特性を得るには、使用する有機電解液の特性が非常に重要となる。このため、有機電解液の特性と充放電特性との関係については多くの研究がなされ、リチウム負極非水電解液二次電池では下記に示すような知見が得られている。

【0012】1. 有機電解液の伝導度は、高誘電率溶媒と低粘度溶媒の組み合わせによって著しく改善される。

【0013】これは、電解液中のイオンの解離とイオンの移動度によって半定量的に説明づけられる。

【0014】2. 電解液の伝導度が高いものほどリチウム負極の分極は小さくなり、充放電の効率は高くなる傾

向にある。

【0015】3. 高誘電率溶媒としてプロピレンカーボネートやスルホランまたはジメチルスルホキシドを用い、低粘度溶媒として1, 2-ジメトキシエタンを混合した系が高い伝導度と優れたリチウム充放電性能を与える。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者等が検討を重ねたところ、カーボン-リチウム層間化合物を負極とする非水電解液二次電池に、例えば炭酸プロピレンと1, 2-ジメチルエタンの混合溶媒を有機溶媒とする電解液を使用すると、常温においてはある程度良好な充放電サイクルを示すものの、高温（例えば40℃）で充放電を繰り返した場合には、容量が急速に低下し、サイクル寿命が常温に比べて約1/10になってしまふといった不都合が生じることがわかった。

【0017】既存のNi-Cd電池や鉛電池に代わり得る二次電池に要求される性能としては、当然のことながら、低温（少なくとも-20℃）から高温（少なくとも45℃以上）で十分作動するものでなければならない。

【0018】したがって、カーボン-リチウム層間化合物を負極とする非水電解液二次電池における高温環境下での急速な容量低下は、実用化の大きな妨げになる。

【0019】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであって、エネルギー密度が高く無公害であるとともに、高温環境下においても優れたサイクル寿命が得られる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、高温使用時におけるサイクル寿命の極端な低下を改善すべく種々の検討を重ねた結果、従来のリチウム負極二次電池の電解液として最も優れているとされている炭酸プロピレンとジメトキシエタンの混合溶媒は、カーボン-リチウム層間化合物を負極とする非水電解液二次電池においては必ずしも最適であるとは言えず、カーボン-リチウム層間化合物を負極とする非水電解液二次電池には、種々のある低粘度溶媒の中でも炭酸ジエチル（ジエチルカーボ

ネート）を用いた電解液が最適であり、高温使用におけるサイクル寿命の大幅な改善を可能にすることを見出すに至った。

【0021】すなわち、本発明は、 Li_xMO_2 （但し、MはCo, Ni, Mnの少なくとも1種を表し、xは1または0.5である。）を正極材料として含む正極と、炭素質材料を負極材料として含む負極とを備え、上記正極及び負極は、集電体の両面に上記正極材料または負極材料を成形した帯状電極であり、これら正極と負極がセパレータを介して巻回され渦巻式電極とされてなり、電解液の有機溶媒が炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒であることを特徴とするものである。

【0022】リチウムを含む複合金属酸化物を正極としカーボン材料を負極とする非水電解液二次電池において、電解液の有機溶媒として従来の金属リチウムを負極とするリチウム二次電池で最適であるとされてきた炭酸プロピレンとジメトキシエタンの混合溶媒を使用すると、高温環境下で充放電を繰り返したときに容量の低下が著しい。

【0023】これに対して、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を使用すると、高温環境下においても良好なサイクル寿命が達成される。

【0024】また、本発明においては、正極及び負極を集電体の両面に正極材料または負極材料を成形した帯状電極とし、これら正極と負極をセパレータを介して巻回した渦巻式電極を採用しているので、有効電極面積が大きく高エネルギー密度の電池が実現される。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した非水電解液二次電池について説明する。

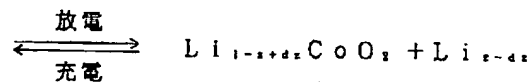
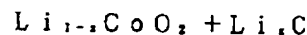
【0026】 Li_xMO_2 （例えば $LiCoO_2$ ）を正極としカーボン材料を負極として電池を組み立て、これを充電することによって、1式の反応によってカーボン-リチウム層間化合物を負極とする二次電池となる。この二次電池の充放電反応は2式に示す通りである。

【0027】

【化1】



・・・(1)式



・・・(2)式

【0028】この二次電池の平均放電電圧は約3.6V

と非常に高く、そのため単3サイズで180Wh/l以

上の高エネルギー密度の二次電池が実現される。充電時間も比較的急速な一時間の充電でも十分可能である。

【0029】さらには、金属リチウムを負極とするリチウム二次電池に見られる軽負荷放電でのサイクル寿命の短縮も全く見られない。また、サイクル寿命としては、常温での使用で、100%の放電深度でも約1200サイクルという長寿命が確認されている。

【0030】ただし、電解液の有機溶媒をプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒とすると、高温(40℃)下で充放電サイクルを繰り返したときに急速な容量低下をきたし、常温では1200サイクルの寿命も1/10程度になってしまう。

【0031】そこで、本発明では、電解液の有機溶媒に、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を用い、前記高温でのサイクル寿命の低下を改善することとする。

【0032】この場合、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合比は、炭酸プロピレン：炭酸ジエチル＝75：25～15：85の範囲にあることが望ましく、特に炭酸プロピレン：炭酸ジエチル＝60：40～20：80の範囲にあれば、低温条件下においても良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0033】また、電解質としては、 LiPF_6 が最も好適であるが、その他、 LiAsF_6 、 LiClO_4 等も使用可能である。

【0034】一方、正極材には、リチウムを含む複合金属酸化物 Li_xMO_2 が用いられるが、この複合金属酸化物としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (但し、 $0 < y < 1$)、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、さらにはこれらの混合物等が好適である。

【0035】負極のカーボン材料としては、この種の二次電池に用いられるカーボン材料がいずれも使用可能であるが、特に以下に列挙されるカーボン材料が好適である。

【0036】先ず第1に、有機材料を焼成等の手法により炭素化して得られる炭素質材料である。

【0037】出発原料となる有機材料としては、フルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。具体的には、フルフラール+フェノール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール、フルフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフラール+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。このフラン樹脂を炭素化した炭素質材料は、(002)面の面間隔 d_{002} が3.70Å以上であり、空気気流中での示差熱分析(DTA)において700℃以上に発熱ピークを持たず、電池の負極材として非常に良好な特性を示す。

【0038】あるいは、原料としてH/C原子比0.6～0.8の石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入し、いわゆる酸素架橋を施して酸素含有量10～

20重量%の前駆体とした後、焼成して得られる炭素質材料も好適である。かかる炭素質材料は、例えば特公昭53-31116号公報等にも記載されるが、ここでは酸素含有量を最適化することにより(002)面の面間隔 d_{002} を3.70Å以上、示差熱分析(DTA)において700℃以上に発熱ピークを持たない炭素質材料とし、前記負極材料として使用する。

【0039】さらには、前記フラン樹脂や石油ピッチ等を炭素化する際にリン化合物、あるいはホウ素化合物を添加することで、リチウムに対するドーパ量を大きなものとした炭素質材料も使用可能である。

【0040】リン化合物としては、三酸化リン、四酸化リン、五酸化リン等のリンの酸化物や、オルトリン酸(いわゆるリン酸)、メタリン酸、ポリリン酸等のリンのオキソ酸、さらにはこれらオキソ酸の塩等が挙げられるが、取り扱い易さ等の点からリン酸が好適である。

【0041】有機材料の炭素化の際に添加されるリン化合物の添加量は、これら有機材料、炭素質材料に対してリンに換算して0.2～15重量%、また炭素質材料中のリンの含量は0.2～5.0重量%とすることが好ましい。

【0042】ホウ素化合物としては、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素(いわゆる酸化ホウ素)、三酸化四ホウ素、五酸化四ホウ素等のホウ素の酸化物やオルトホウ酸(いわゆるホウ酸)、メタホウ酸、四ホウ酸、次ホウ酸等のホウ素のオキソ酸及びその塩等が挙げられる。これらのホウ素化合物は、いずれも水溶液の状態での炭素化のための反応系に添加することができる。

【0043】有機材料の炭素化の際に添加されるホウ素化合物の添加量は、これら有機材料、炭素質材料に対してホウ素換算で0.15～2.5重量%、また炭素質材料中のホウ素の含量は0.1～2.0重量%とすることが好ましい。

【0044】

【実施例】本発明を適用した実施例について、具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0045】実施例1

本実施例は、負極材料として難黒鉛炭素材料を、正極材料として LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ の混合物を、また電解液の有機溶媒として炭酸プロピレン(PC)と炭酸ジエチル(DEC)の混合溶媒を使用した非水電解液二次電池の例である。

【0046】負極を作製するには、先ず、出発原料として石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10～20%導入(いわゆる酸素架橋)した後、不活性ガス気流中1000℃で焼成して、難黒鉛炭素材料を得た。なお、このとき得られた難黒鉛炭素材料について、X線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76Åで、また真比重は1.58であった。

【0047】この難黒鉛炭素材料を粉碎し、平均粒径1

0 μ mの炭素材料粉末とした。そして、この炭素材料粉末90重量部を、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10重量部と混合して負極混合物を調製し、この負極混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にし、負極スラリーを調製した。

【0048】そして、このようにして得られた負極スラリーを負極集電体となる厚さ10 μ mの帯状銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形し、帯状負極を作製した。

【0049】一方、正極を作製するには、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1モルなる比率で混合し、900℃、5時間、空气中で焼成して LiCoO_2 を得た。次いで炭酸リチウム、炭酸ニッケルおよび炭酸コバルトをそれぞれ0.5モル対0.6モル対0.4モルなる比率で混合し、900℃、5時間、空气中で焼成して $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ を得た。

【0050】このようにして得られた LiCoO_2 54.6重量部と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 30.4重量部とを、導電剤であるグラファイト6重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部と混合して正極混合物を調製し、この正極混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、正極スラリーを調製した。

【0051】そして、正極スラリーを正極集電体となる厚さ20 μ mの帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型して帯状正極を作製した。

【0052】次いで、図1に示すように、帯状負極1、帯状正極2および微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を、それぞれ渦巻電極素子とした場合に外径20mm、高さ51mmの電池缶5中に適切に納まる寸法となるようにあらかじめ長さおよび幅に調整しておき、渦巻式電極を作製した。

【0053】このようにして作製された渦巻式電極をニッケルメッキを施した鉄製電池缶5に収納し、収納された渦巻式電極の上下両面に絶縁板4を配置した。そして、正極集電体10からアルミニウム製正極リード12を導出し、負極集電体9からはニッケル製負極リード11を導出して電池缶5に溶接した。

【0054】そして、炭酸プロピレン50容量%と炭酸ジエチル50容量%の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/1なる割合で溶解させて電解液を調製し、この電解液を電池缶5の中に注入し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることで、電池蓋7を固定し、直径20mm、高さ50mmの円筒型非水電解液電池(実施例電池1)を作製した。

【0055】実施例2

本実施例は、 LiCoO_2 を単独で正極材料として使用した非水電解液二次電池の例である。

【0056】 LiCoO_2 91重量部をポリフッ化ビニ

リデン3重量部およびグラファイト6重量部と混合して正極混合物を調製した以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池(実施例電池2)を作製した。

【0057】比較例1

本比較例は、実施例1の炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの混合溶媒の代わりに炭酸プロピレンと1, 2-ジメトキシエタンとの混合溶液を有機溶媒として使用した例である。

【0058】炭酸プロピレンと1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒に LiPF_6 を溶解して電解液を調製した以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池(比較例電池1)を作製した。

【0059】以上のように作製された実施例電池1、実施例電池2および比較例電池1について、それぞれ温度45℃で充放電を繰り返して行い、各サイクルでの放電容量を求めた。その結果を図2に示す。

【0060】なお、充電は、充電電圧を最大4.1Vに設定して、1A定電流で3時間行い、また、放電は6.2オームの定抵抗で終止電圧2.75Vまで行った。

【0061】図2から明らかなように、炭酸プロピレンと1, 2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を使用した比較例電池1は、充放電の繰り返に伴う放電容量の低下が大きく、100サイクル目で、初期放電容量980mAhが560mAh(57%)に低下してしまう。これに対して、実施例電池1では100サイクル目で、初期の950mAhが800mAh(84%)に低下するに過ぎない。また実施例電池2でも100サイクル目で初期の980mAhが830mAhに低下するに過ぎない。

【0062】このように炭酸プロピレンとジメトキシエタンの混合溶媒を用いた比較例電池1では45℃では非常に大きな容量低下を来すのに対して、本発明による電解液(炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒)を用いた実施例電池1および実施例電池2では、ともに45℃でも常温に比較して僅かに容量低下するに止まり、その効果が大なることがわかる。

【0063】因に常温での同様な放電サイクル試験では、比較例電池1および実施例電池1、実施例電池2のいずれもサイクルに伴う容量低下の度合はまったく変わらず、100サイクル時点で共に初期容量の約90%であった。

【0064】実施例3

本実施例は、負極材料としてピッチコークスを、正極材料として LiMn_2O_4 を、また電解液の有機溶媒としてプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒を使用した非水電解液二次電池の例である。

【0065】負極を作製するには、まず、ピッチコークスを平均粒径40 μ mに粉碎した後、不活性ガス気流中1000℃で焼成して炭素材料粉末を得た。

【0066】この炭素材料粉末90重量部を、結着剤で

あるポリフッ化ビニリデン10重量部と混合して負極混合物を調製し、この混合物を溶剤n-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、負極スラリーを調製した。

【0067】そして、この負極スラリーを負極集電体となる厚さ10 μ mの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型し、帯状負極を作製した。

【0068】一方、正極を作製するには、先ず400℃で熱処理した二酸化マンガンと炭酸リチウムを1モル対0.25モルなる比率で混合し、空气中850℃で5時間焼成して LiMn_2O_4 ($\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$)を得た。

【0069】次いで、この LiMn_2O_4 86重量部を導電剤であるグラファイト10重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン4重量部と混合して正極混合物を調製し、この正極混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとし、正極スラリーを作製した。

【0070】最後に、この正極スラリーを正極集電体となる厚さ30 μ m帯状アルミニウム箔両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型して帯状正極を作製した。

【0071】次に、帯状負極、帯状正極および厚さ25 μ mの微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを、渦巻電極素子とした場合に、電池缶に適切に納まる寸法となるように、それぞれの幅および長さを調整し、渦巻式電極を作製した。このようにして作製された渦巻式電極をニッケルメッキを施した鉄製電池缶に収納し、渦巻式電極上下両面には絶縁板を配置した。そして、正極集電体からアルミニウム製正極リードを導出し、負極集電体からはニッケル製負極リードを負極集電体から導出してそれぞれ電池缶に溶接した。

【0072】そして、炭酸プロピレン25容量%と炭酸ジエチル25容量%との混合溶媒に LiPF_6 を1モル/1なる割合で溶解させた電解液を調製し、この電解液を電池缶の中に注入し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることで電池蓋を固定し、直径14mm、高さ50mmの円筒型非水電解液電池(実施例電池3)を作製した。

【0073】比較例2

本比較例は、実施例3のプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒の代わりにプロピレンポリカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を有機溶媒として使用した例である。

【0074】炭酸プロピレン50容量%と1,2-ジメトキシエタン50容量%との混合溶媒に LiPF_6 を溶解して電解液を調製した以外は、実施例3と同様にして円筒型非水電解液二次電池(比較例電池2)を作製した。

【0075】以上のように作製された実施例電池3およ

び比較例電池2について、それぞれ45℃の雰囲気中で、充放電を繰り返し行い各サイクルでの放電容量を測定した。その結果を図3に示す。

【0076】なお、充電は、充電電圧を最大4.2Vに設定して400mA定電流で3時間行い、放電は、200mAの定電流で終止電圧2.75Vまで行った。

【0077】図3から明らかなように、炭酸プロピレンと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を使用した比較例電池2は、サイクルに伴う容量低下が大きく、100サイクル目で、初期の405mAhが200mAh(49%)に低下してしまう。これに対して、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの混合溶媒を使用した実施例電池3では、100サイクル目の放電容量は初期の放電容量の82%であり、放電容量の低下は僅かであることがわかる。

【0078】したがって、負極材料としてピッチコークスを、正極材料として LiMn_2O_4 を使用した非水電解液二次電池においても、電解液の有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの混合溶媒を使用すると、良好な充放電サイクル特性が達成されることが示された。

【0079】なお、常温で、同様にして充放電サイクル特性を検討した結果、比較例2および実施例3の電池は、100サイクル時点での放電容量は共に初期放電容量の約88%であった。

【0080】比較例3

本比較例は、負極材料として金属リチウムを、正極材料として LiCoO_2 を、また電解液の有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジエチルとの混合溶媒を使用した例である。

【0081】負極を作製するには、先ず、金属リチウム80 μ mを負極集電体として厚さ15 μ mの帯状の銅箔の両面に張り合わせロールプレス機で圧着し、帯状負極を作製した。

【0082】一方、正極を作製するには、 LiCoO_2 を導電剤であるグラファイトおよび結着剤であるポリフッ化ビニリデンと下記の組成に従って混合して正極混合物を調製し、この正極混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、正極スラリーを調製した。

【0083】そして正極スラリーを正極集電体となる厚さ20 μ m帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型して帯状正極を作製した。

【0084】次いで、帯状リチウム金属負極、帯状正極および微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを、渦巻電極素子とした場合に電池缶に適切に納まる寸法となるように、それぞれの幅および長さを調整し、渦巻式電極を作製した。このような作製された渦巻式電極をニッケルメッキを施した鉄製電池缶に収納し、渦巻式電極上下両面には絶縁板を配置した。そして、正極集

電体からアルミニウム製正極リードを導出し、負極集電体からはニッケル製負極リードを負極集電体から導出してそれぞれ電池缶に溶接した。

【0085】次に、この電池缶の中にプロピレンカーボネート50容量%とジエチルカーボネート50容量%の混合溶媒中に LiPF_6 を1モル/lなる割合で溶解させた電解液を注入し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池缶をかしめることで電池蓋を固定し、直径20mm、高さ50mmの円筒非水電解液電池(比較例電池3)を作製した。

【0086】作製された比較例電池3を、常温にて、充放電を繰り返し行い各サイクルでの放電容量を測定した。その結果を図4に示す。

【0087】なお、充電は、充電電圧を最大4.1Vに設定して250mA電流で7時間行い、また放電は、6 Ω 抵抗で終始電圧2.75Vまで行った。

【0088】図4から、放電容量は充放電を繰り返すのに伴って大きく低下し50サイクルで初期の放電容量の56%に低下している。したがって、これらの結果から、リチウム電極を負極とする非水電解二次電池においては、有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を使用した場合でも充放電サイクル特性が改善されることが示され、上記混合溶媒は炭素材料を負極に使用する非水電解電池に使用して初めて充放電サイクル特性の改善効果を示すことがわかった。

【0089】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池は、 Li を含む複合金属酸化物を正極としカーボン材料を負極とする非水電解二次電池において、その電解液の有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を使用しているため、エネル

ギー密度が高く、無公害であるとともに高温環境下においても良好な充放電サイクル寿命を示す。

【0090】また、本発明においては、正極及び負極を集電体の両面に正極材料または負極材料を成形した帯状電極とし、これら正極と負極をセパレータを介して巻回した渦巻式電極を採用しているため、有効電極面積が大きく高エネルギー密度の電池を実現することができる。

【0091】したがって、本発明の非水電解液二次電池によれば、近年開発が進められている小型ポータブル機器においても、その小型軽量性を損なうことなく、充分量のエネルギーを長いサイクル寿命で供給することができる。また、上記非水電解液二次電池は、高温においても良好な充放電サイクル特性を有するので、鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池に代わる二次電池として、広範囲に亘る分野で使用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒形非水電解液二次電池の構成例を示す断面図である。

【図2】電解液の有機溶媒の種類による非水電解液二次電池の充放電サイクル特性の相違を示す特性図の一例である。

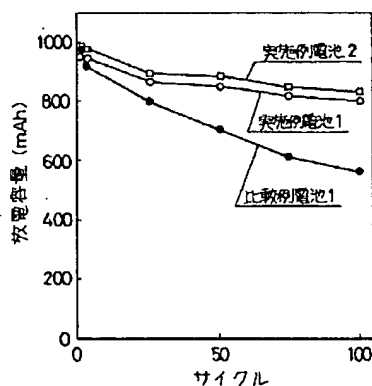
【図3】電解液の有機溶媒の種類による非水電解液二次電池の充放電サイクル特性の相違を示す特性図の他の例である。

【図4】電解液の有機溶媒の種類による非水電解液二次電池の充放電サイクル特性の相違を示す特性図のさらに他の例である。

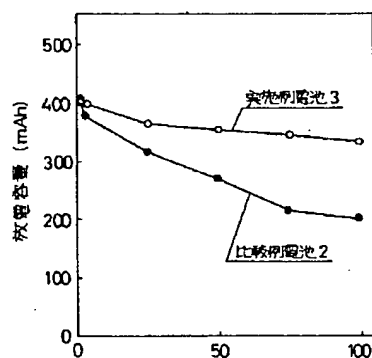
【符号の説明】

- 1 負極、2 正極、3 セパレータ、5 電池缶、7 電池蓋

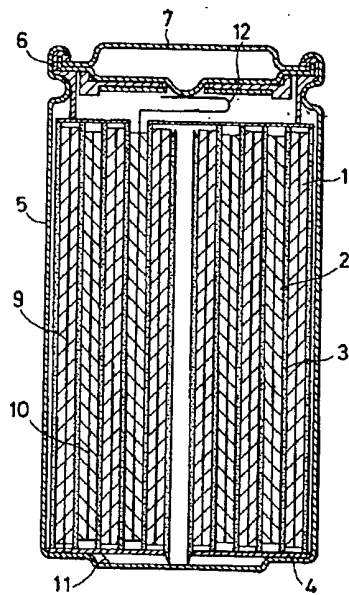
【図2】



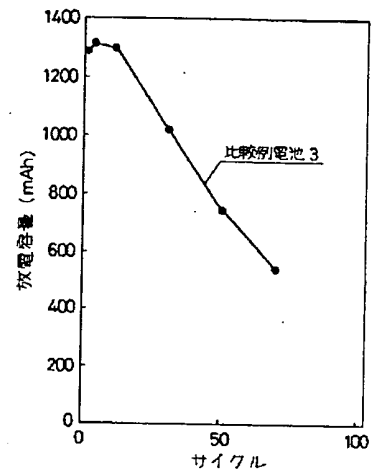
【図3】



【図1】



【図4】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-268864

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

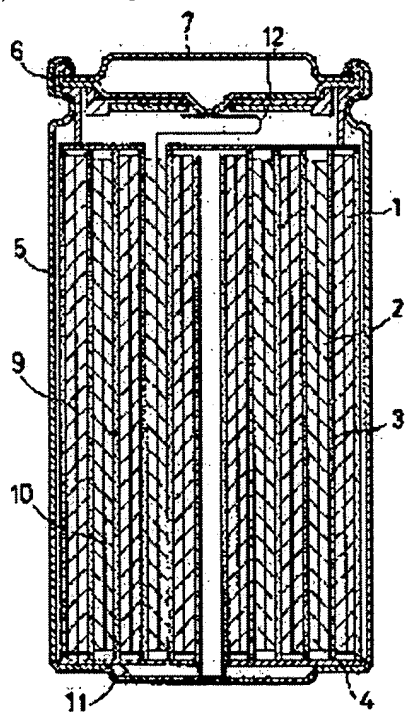
H01M 4/62

H01M 4/66

(21)Application number : 2000-065779 (71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 17.11.1990 (72)Inventor : SUGANO NAOYUKI
ANZAI MASANORI
NAGAURA TORU

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To establish a proper charge-discharge cyclic lifetime in a high energy density and high-temperature environment.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery uses a positive electrode material consisting of Li_xMO_2 (M is at least one of Co, Ni, Mn and (x) is 1 or 0.5) and a negative electrode material consisting of a carbonaceous material. A positive 2 and a negative electrode 1 are band-shaped electrodes formed by molding the positive or negative electrode material on the two surfaces of a current collector, and a spiral electrode assembly is completed by winding round these electrodes 2 and 1 with separator 3 interposed. An organic solvent for electrolytic solution is a mixture solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3356157

[Date of registration] 04.10.2002

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The positive electrode which contains Li_xMO_2 (however, M expresses at least one sort of Co, nickel, and Mn, and x is 1 or 0.5.) as a positive-electrode ingredient, It has the negative electrode which contains a carbonaceous ingredient as a negative-electrode ingredient. The above-mentioned positive electrode and a negative electrode The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which is the band electrode which fabricated the above-mentioned positive-electrode ingredient or the negative-electrode ingredient to both sides of a charge collector, and these positive electrodes and a negative electrode are wound through a separator, and it comes to make into a swirl type electrode, and is characterized by the organic solvent of the electrolytic solution being a mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by the mixing ratios of the above-mentioned propylene carbonate and diethyl carbonate being 75:25-15:85 in a volume ratio.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by for the charge collectors of the above-mentioned positive electrode being [for the above-mentioned positive electrode and/or a negative electrode] aluminium foil including polyvinylidene fluoride as binders, and the charge collector of a negative electrode being copper foil.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the compound metallic oxide containing Li for the positive electrode about the nonaqueous electrolyte rechargeable battery, and used the carbon ingredient for the negative electrode.

[0002]

[Description of the Prior Art] While a camcorder/movie, a cellular phone, a laptop computer, etc. and new portable electronic equipment appear one after another and the small lightweight-ization is attained increasingly, what has still higher energy density is increasingly called for also from the cell as a portable power source for migration.

[0003] Conventionally, as a rechargeable battery, although the cell of water-solution systems, such as a lead cell and a nickel-cadmium battery, is generally in use and these cells show the outstanding cycle property, it cannot be said to be a thing satisfying enough in respect of energy density etc., and there is a problem also from the position of environmental preservation, and development of the rechargeable battery which can replace these cells is desired.

[0004] From such a situation, it is pollution-free and, moreover, has a serious interest in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery (the so-called lithium secondary battery) which has a high energy consistency for high operating voltage.

[0005] In the nonaqueous electrolyte cell, the energy density of a cell is decided by the property of an anode plate, former very many positive-electrode material is proposed, and evaluation examination of it is carried out.

[0006] On the other hand, in the case of the rechargeable battery, it has started how the right or wrong of development develop the lithium negative electrode in which a good cycle property is shown.

[0007] However, when it sees from this viewpoint, it must be said that there are very few results of the development about a lithium negative electrode.

[0008] For example, although the lithium secondary battery which used the lithium metal for the negative electrode is announced and the outstanding property is introduced in AA type cell size, some troublesome problems which coil round a lithium negative electrode are still unsolved.

[0009] That is, in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium metal or a lithium alloy for a negative electrode, while a lithium inactivates in connection with the repeat of a charge-and-discharge cycle and depositing in the shape of powder, in order for a lithium to carry out crystal growth to the shape of a dendrite at the time of charge, and to pass the fiber interspace spare time of the fine hole of the separator film, or a separator nonwoven fabric, to reach even a positive electrode and to cause an internal short circuit, sufficient charge-and-discharge cycle life is not acquired. Furthermore, since the activity of a metal lithium is very high, it has left the problem also in respect of safety.

[0010] Then, as negative-electrode material replaced with a lithium negative electrode, the so-called Li-CIC (carbon-lithium intercalation compound) electrode is developed, and promising ** is greatly carried out in respect of the cycle life etc. namely, the inside of the organic electrolytic solution with which the so-called carbon-lithium intercalation compound (Li-Carbon Intercalation Compounds) in which the lithium ion carried out the intercalation to a certain kind of carbon ingredient contains lithium salt -- electrochemical -- the dedope dope of a lithium ion -- following -- a reversible oxidation reduction reaction -- possible -- the oxidation reduction potential -- about 0.02 -- since it is the range of -1.0V, in combination with suitable positive-electrode material, it can become the excellent negative-electrode material of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery. namely, in the cell system used as a negative electrode, said carbon-lithium intercalation compound The role which escorts the electron which the lithium ion doped by negative-electrode carbon shifts to a positive electrode in discharge, and passes along an external circuit from a negative electrode inside a positive-electrode object is played. Moreover, in charge, the role which escorts the electron with which the lithium ion which had shifted to the positive electrode returns to a negative electrode through return and an external circuit inside a negative-electrode object is played. Therefore, in any processes of charge and discharge, since a metal lithium will not exist in the interior of a cell, neither deposition of an inactive lithium nor growth of a dendrite takes place. Moreover, since the crystal structure of positive active material and a negative-electrode active material cannot collapse easily, a very good charge-and-discharge cycle property can be acquired.

[0011] On the other hand, in order to acquire a good charge-and-discharge property in a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the property of the organic electrolytic solution to be used becomes very important. For this reason, many researches are made

about the relation between the property of the organic electrolytic solution, and a charge-and-discharge property, and knowledge as shown below is acquired in the lithium negative-electrode nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0012] 1. The conductivity of the organic electrolytic solution improves remarkably with the combination of a high dielectric constant solvent and a hypoviscosity solvent.

[0013] this -- dissociation of the ion in the electrolytic solution, and the mobility of ion -- a half-quantum ---like -- explanation attachment ****.

[0014] 2. Like what has the high conductivity of the electrolytic solution, polarization of a lithium negative electrode becomes small and the effectiveness of charge and discharge tends to become high.

[0015] 3. The system which mixed 1 and 2-dimethoxyethane as a hypoviscosity solvent gives high conductivity and the outstanding lithium charge/discharge capability ability, using propylene carbonate, a sulfolane, or dimethyl sulfoxide as a high dielectric constant solvent.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if the electrolytic solution which uses the mixed solvent of propylene carbonate and 1 and 2-dimethyl ethane as an organic solvent is used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a carbon-lithium intercalation compound as a negative electrode when this invention person etc. repeats examination the case where charge and discharge are repeated in ordinary temperature at the elevated temperature (for example, 40 degrees C) of a to some extent good charge-and-discharge cycle **** thing -- capacity -- rapid -- falling -- a cycle life -- ordinary temperature -- comparing -- about -- it turned out that un-arranging [of becoming 1/10] arises.

[0017] As engine performance required of the rechargeable battery which can replace an existing nickel-Cd cell and an existing lead cell, it must operate enough at an elevated temperature (at least 45 degrees C or more) from low temperature (at least - 20 degrees C) with a natural thing.

[0018] Therefore, the rapid capacity fall under the hot environments in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a carbon-lithium intercalation compound as a negative electrode becomes the big hindrance of utilization.

[0019] Then, this invention is proposed in view of such the conventional actual condition, and while energy density is highly pollution-free, it aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery with which the cycle life which was excellent under hot environments is acquired.

[0020]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated various examination this invention person etc. improving the extreme fall of the cycle life at the time of elevated-temperature use, The mixed solvent of the propylene carbonate it is supposed that is most excelled as the electrolytic solution of the conventional lithium negative-electrode rechargeable battery, and dimethoxyethane To the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which cannot necessarily say that it is the optimal in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a carbon-lithium intercalation compound as a negative electrode, but uses a carbon-lithium intercalation compound as a negative electrode It came to find out enabling an extensive improvement of a cycle life [in / the electrolytic solution which used diethyl carbonate (diethyl carbonate) is the optimal also in a

hypoviscosity solvent with versatility, and / elevated-temperature use].

[0021] Namely, the positive electrode with which this invention contains Li_xMO_2 (however, M expresses at least one sort of Co, nickel, and Mn, and x is 1 or 0.5.) as a positive-electrode ingredient, It has the negative electrode which contains a carbonaceous ingredient as a negative-electrode ingredient. The above-mentioned positive electrode and a negative electrode It is the band electrode which fabricated the above-mentioned positive-electrode ingredient or the negative-electrode ingredient to both sides of a charge collector, and these positive electrodes and a negative electrode are wound through a separator, and it comes to consider as a swirl type electrode, and is characterized by the organic solvent of the electrolytic solution being a mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate.

[0022] In the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses the compound metallic oxide containing a lithium as a positive electrode, and uses a carbon ingredient as a negative electrode, when the mixed solvent of the propylene carbonate made the optimal with the lithium secondary battery which uses the conventional metal lithium as a negative electrode as an organic solvent of the electrolytic solution, and dimethoxyethane is used, and charge and discharge are repeated under hot environments, the fall of capacity is remarkable.

[0023] On the other hand, use of the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate attains a good cycle life under hot environments.

[0024] Moreover, in this invention, a positive electrode and a negative electrode are used as the band electrode which fabricated the positive-electrode ingredient or the negative-electrode ingredient to both sides of a charge collector, since the swirl type electrode which wound these positive electrodes and a negative electrode through the separator is adopted, an effective electrode surface product is large and the cell of a high energy consistency is realized.

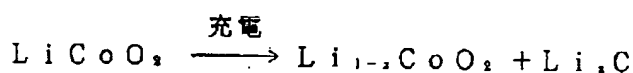
[0025]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which applied this invention is explained.

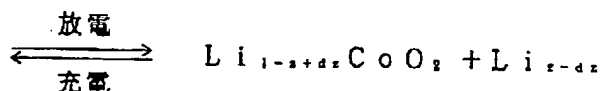
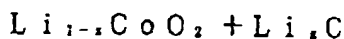
[0026] It becomes the rechargeable battery which uses a carbon-lithium intercalation compound as a negative electrode by the reaction of one formula by using Li_xMO_2 (for example, LiCoO_2) as a positive electrode, assembling a cell by using a carbon ingredient as a negative electrode, and charging this. The charge-and-discharge reaction of this rechargeable battery is as being shown in two formulas.

[0027]

[Formula 1]



... (1)式



... (2)式

[0028] the average discharge voltage of this rechargeable battery -- about 3.6 -- V -- very much -- high -- therefore, AA -- the rechargeable battery of a 180Whs [1.] or more high energy consistency is realized in size. The charging time is also possible even for charge of 1 comparatively rapid hour enough.

[0029] Furthermore, compaction of the cycle life in the light load discharge looked at by the lithium secondary battery which uses a metal lithium as a negative electrode is not seen at all, either. Moreover, as a cycle life, it is use in ordinary temperature and a longevity life called about 1200 cycles even in 100% of depth of discharge is checked.

[0030] However, if the organic solvent of the electrolytic solution is used as the mixed solvent of propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane, when a charge-and-discharge cycle is repeated under an elevated temperature (40 degrees C), a rapid capacity fall will be caused, and the life of 1200 cycles will also become about 1/10 in ordinary temperature.

[0031] So, in this invention, the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate is used for the organic solvent of the electrolytic solution, and suppose that the fall of the cycle life in said elevated temperature is improved.

[0032] In this case, as for the mixing ratio of propylene carbonate and diethyl carbonate, it is desirable that it is in the range of propylene carbonate:diethyl carbonate =75:25-15:85, and if it is in the range of propylene carbonate:carbonic acid JIECHIRUNI 60:40-20:80 especially, it can acquire a good charge-and-discharge cycle property under a low temperature service.

[0033] moreover -- as an electrolyte -- LiPF6 although it is the most suitable -- in addition, LiAsF6 and LiClO4 etc. -- it is usable.

[0034] On the other hand, although the compound metallic oxide Li_xMO_2 containing a lithium is used for positive-electrode material, as this compound metallic oxide, such mixture etc. is suitable for LiCoO_2 , $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (however, $0 < y < 1$), LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , and a pan.

[0035] Although each carbon ingredient used for this kind of rechargeable battery is usable as a carbon ingredient of a negative electrode, the carbon ingredient enumerated especially at the following is suitable.

[0036] It is the carbonaceous ingredient which carbonizes an organic material by technique, such as baking, and is obtained [1st] first.

[0037] As an organic material used as a start raw material, the furan resin which consists of furfuryl alcohol or a homopolymer of a furfural, and a copolymer is suitable.

Specifically, the polymer which consists of furfural + phenol, furfuryl alcohol + dimethylolurea, furfuryl alcohol, and furfuryl alcohol + formaldehyde and furfural + ketones is mentioned. The carbonaceous ingredient which carbonized this furan resin is the spacing d002 of a field (002). It is 3.70Å or more, and in the differential thermal analysis (DTA) in the inside of an air current, it does not have an exothermic peak in 700 degrees C or more, but a property very good as negative-electrode material of a cell is shown.

[0038] Or after introducing the functional group which contains oxygen in this, using the petroleum pitch of the H/C atomic ratios 0.6-0.8 as a raw material, giving the so-called oxygen bridge formation and considering as the precursor of 10 - 20 % of the weight of oxygen contents, the carbonaceous ingredient calcinated and obtained is also suitable. This carbonaceous ingredient is the spacing d002 of a field (002) by optimizing an oxygen content here, although indicated by JP,53-31116,B etc. It considers as the carbonaceous ingredient which does not have an exothermic peak in 700 degrees C or more in 3.70Å or more and differential thermal analysis (DTA), and is used as said negative-electrode ingredient.

[0039] Furthermore, the carbonaceous ingredient which made the amount of dopes to a lithium big by adding phosphorus compounds or a boron compound in case said furan resin, petroleum pitch, etc. are carbonized is also usable.

[0040] As phosphorus compounds, the point which is the ease of dealing with it etc. although the salt of these oxo acid etc. is mentioned further to the oxo acid of phosphorus, such as an oxide of Lynn, such as a phosphorus trioxide, a phosphorus tetroxide, and a phosphorus pentaoxide, and orthophosphoric acid (the so-called phosphoric acid), a metaphosphoric acid, polyphosphoric acid, and a phosphoric acid are suitable.

[0041] The addition of the phosphorus compounds added in the case of carbonization of an organic material is converted into Lynn to these organic materials and a carbonaceous ingredient, and, as for the content of Lynn in 0.2 - 15 % of the weight, and a carbonaceous ingredient, it is desirable to consider as 0.2 - 5.0 % of the weight.

[0042] As a boron compound, the oxo acid of boron, such as the oxide and orthoboric acid (the so-called boric acid) of boron, such as diacid-ized 2 boron, 3 oxidation 2 boron (the so-called boron oxide), 3 oxidation 4 boron, and 5 oxidation 4 boron, metaboric acid, tetraboric acid, and hypoboric acid, its salt, etc. are mentioned. Each of these boron compounds can be added to the system of reaction for carbonization in the condition of a water solution.

[0043] As for the addition of the boron compound added in the case of carbonization of an organic material, it is desirable to make the content of the boron in 0.15 - 2.5 % of the weight and a carbonaceous ingredient into 0.1 - 2.0 % of the weight by boron conversion to these organic materials and a carbonaceous ingredient.

[0044]

[Example] The example which applied this invention is explained based on a concrete experimental result.

[0045] Example 1 this example is LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ considering a difficulty graphite ingredient as a positive-electrode ingredient as a negative-electrode ingredient. It is the example of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the mixed solvent of propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC) for mixture as an

organic solvent of the electrolytic solution again.

[0046] In order to have produced the negative electrode, after carrying out installation (the so-called oxygen bridge formation) of the functional group which contains oxygen in this 10 to 20% first, using a petroleum pitch as a start raw material, it calcinated at 1000 degrees C among the inert gas air current, and the difficulty graphite ingredient was obtained. In addition, as a result of performing X diffraction measurement about the difficulty graphite ingredient obtained at this time, the spacing of a field (002) was 3.76A, and true specific gravity was 1.58.

[0047] This difficulty graphite ingredient was ground and it considered as carbon material powder with a mean particle diameter of 10 micrometers. And this carbon material powder 90 weight section was mixed with the polyvinylidene fluoride 10 weight section which is a binder, negative-electrode mixture was prepared, the solvent N-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute this negative-electrode mixture, it was made the shape of a slurry, and the negative-electrode slurry was prepared.

[0048] And after applying to homogeneity the negative-electrode slurry obtained by doing in this way and making both sides of band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers it is thin to a negative-electrode charge collector dry it, it pressed with the roll press machine and the band-like negative electrode was produced.

[0049] On the other hand, in order to produce a positive electrode, a lithium carbonate and cobalt carbonate are mixed by the ratio which becomes one mol of 0.5-mol pairs, and it calcinates in air for 900 degrees C and 5 hours, and is LiCoO_2 . It obtained.

Subsequently, a lithium carbonate, nickel carbonate, and cobalt carbonate are mixed by the ratio which becomes 0.4 mols of 0.6 mol pairs of 0.5-mol pairs, respectively, and it calcinates in air for 900 degrees C and 5 hours, and is $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$. It obtained.

[0050] Thus, the LiCoO_2 54.6 weight section and the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 30.4 weight section which were obtained were mixed with the polyvinylidene fluoride 3 weight section which is the graphite 6 weight section and the binder which are an electric conduction agent, positive-electrode mixture was prepared, the N-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute this positive-electrode mixture, it considered as the shape of a slurry, and the positive-electrode slurry was prepared.

[0051] And after applying the positive-electrode slurry to homogeneity and making both sides of band-like aluminium foil with a thickness of 20 micrometers it is thin to a positive-electrode charge collector dry it, compression molding was carried out with the roll press machine, and the band-like positive electrode was produced.

[0052] Subsequently, as shown in drawing 1, when the separator 3 which consists of the band-like negative electrode 1, a band-like positive electrode 2, and a microporous polypropylene film is used as a swirl electrode component, respectively, it is beforehand adjusted to die length and width of face so that it may become the outer diameter of 20mm, and the dimension settled appropriately in the cell can 5 with a height of 51mm, and the swirl type electrode was produced.

[0053] Thus, the produced swirl type electrode was contained with the iron cell can 5 which performed nickel plating, and the electric insulating plate 4 has been arranged to vertical both sides of the contained swirl type electrode. And the positive-electrode lead 12 made from aluminum was drawn from the positive-electrode charge collector 10, and from the negative-electrode charge collector 9, the negative-electrode lead 11 made from nickel was drawn, and it welded to the cell can 5.

[0054] And it is LiPF₆ to the mixed solvent of propylene carbonate 50 capacity % and diethyl carbonate 50 capacity %. It was made to dissolve at a rate which becomes 1. one mol /, the electrolytic solution was prepared, this electrolytic solution was poured in into the cell can 5, by closing the cell can 5 through the insulating obturation gasket 6 which applied asphalt, the cell lid 7 was fixed and the cylindrical nonaqueous electrolyte cell (example cell 1) with a diameter [of 20mm] and a height of 50mm was produced.

[0055] Example 2 this example is LiCoO₂. It is the example of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery independently used as a positive-electrode ingredient.

[0056] The cylindrical nonaqueous electrolysis rechargeable battery (example cell 2) was produced like the example 1 except having mixed the LiCoO₂ 91 weight section with the polyvinylidene fluoride 3 weight section and the graphite 6 weight section, and having prepared positive-electrode mixture.

[0057] The example of the one example comparison of a comparison is an example which used the mixed solution of propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane as an organic solvent instead of the mixed solvent of the propylene carbonate of an example 1, and diethyl carbonate.

[0058] It is LiPF₆ to the mixed solvent of propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane. The cylindrical nonaqueous electrolysis rechargeable battery (example cell 1 of a comparison) was produced like the example 1 except having dissolved and having prepared the electrolytic solution.

[0059] About the example cell 1, the example cell 2, and the example cell 1 of a comparison which were produced as mentioned above, it carried out by having repeated charge and discharge at the temperature of 45 degrees C, respectively, and the discharge capacity in each cycle was calculated. The result is shown in drawing 2.

[0060] In addition, charge set the charge electrical potential difference as a maximum of 4.1 V, and was performed by 1A constant current for 3 hours, and discharge was performed to termination electrical-potential-difference 2.75V by 6.2-ohm constant resistance.

[0061] The example cell 1 of a comparison which used the mixed solvent of propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane has the large fall of the discharge capacity accompanying the repeat of charge and discharge, it is a 100 cycle eye, and initial discharge capacity 980mAh will fall to 560mAh(s) (57%) so that clearly from drawing 2. On the other hand, by the example cell 1, early 950mAh(s) fall to 800mAh(s) (84%) by the 100 cycle eye. Moreover, early 980mAh(s) fall to 830mAh(s) by the 100 cycle eye also by the example cell 2.

[0062] Thus, by the example cell 1 of a comparison using the mixed solvent of propylene carbonate and dimethoxyethane, it turns out in 45 degrees C that it stops at carrying out a capacity fall slightly as compared with ordinary temperature, and at least 45 degrees C of the effectiveness become size to causing a very big capacity fall with both the example cells 1 and example cells 2 using the electrolytic solution (mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate) by this invention.

[0063] Incidentally, in the same discharge cycle trial in ordinary temperature, the degree of the capacity fall accompanying a cycle changed neither the example cell 1 of a comparison nor the example cell 1 nor the example cell 2 at all, but it was about 90% of initial capacity at both the 100 cycle times.

[0064] Example 3 this example is an example of the nonaqueous electrolyte rechargeable

battery which used LiMn_2O_4 as a positive-electrode ingredient, and used the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate for pitch coke as an organic solvent of the electrolytic solution as a negative-electrode ingredient.

[0065] First, in order to have produced the negative electrode, after grinding pitch coke in mean particle diameter of 40 micrometers, it calcinated at 1000 degrees C among the inert gas air current, and carbon material powder was obtained.

[0066] This carbon material powder 90 weight section was mixed with the polyvinylidene fluoride 10 weight section which is a binder, negative-electrode mixture was prepared, the solvent n-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute this mixture, it considered as the shape of a slurry, and the negative-electrode slurry was prepared.

[0067] And after applying this negative-electrode slurry to homogeneity and making both sides of band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers it is thin to a negative-electrode charge collector dry it, compression molding was carried out with the roll press machine, and the band-like negative electrode was produced.

[0068] On the other hand, in order to have produced the positive electrode, the manganese dioxide first heat-treated at 400 degrees C and the lithium carbonate were mixed by the ratio which becomes 0.25 mols of one-mol pairs, it calcinated at 850 degrees C among air for 5 hours, and LiMn_2O_4 ($\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$) was obtained.

[0069] Subsequently, this LiMn_2O_4 86 weight section was mixed with the polyvinylidene fluoride 4 weight section which is the graphite 10 weight section and the binder which are an electric conduction agent, and positive-electrode mixture was prepared, and the solvent N-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute this positive-electrode mixture, it considered as the slurry, and the positive-electrode slurry was produced.

[0070] After making 30-micrometer [in thickness] band-like aluminium foil both sides used as a positive-electrode charge collector apply and dry this positive-electrode slurry to homogeneity at the last, compression molding was carried out with the roll press machine, and the band-like positive electrode was produced.

[0071] Next, when the separator which consists of a band-like negative electrode, a band-like positive electrode, and a microporous polypropylene film with a thickness of 25 micrometers was used as a swirl electrode component, each width of face and die length were adjusted, and the swirl type electrode was produced so that it might become the dimension settled suitable for a cell can. Thus, the produced swirl type electrode was contained with the iron cell can which performed nickel plating, and the electric insulating plate has been arranged in swirl type electrode vertical both sides. And the positive-electrode lead made from aluminum was drawn from the positive-electrode charge collector, and from the negative-electrode charge collector, the negative-electrode lead made from nickel was drawn from the negative-electrode charge collector, and it welded to the cell can, respectively.

[0072] And it is LiPF_6 to the mixed solvent of propylene carbonate 25 capacity % and diethyl carbonate 25 capacity %. The electrolytic solution in which it was made to dissolve at a rate which becomes 1. one mol /was prepared, this electrolytic solution was poured in into the cell can, the cell lid was fixed by closing a cell can through the insulating obturation gasket which applied asphalt, and the cylindrical nonaqueous electrolyte cell (example cell 3) with a diameter [of 14mm] and a height of 50mm was produced.

[0073] The example of the two example comparison of a comparison is an example

which used the mixed solvent of a propylene polycarbonate and 1 and 2 dimethoxyethane as an organic solvent instead of the mixed solvent of the propylene carbonate of an example 3, and diethyl carbonate.

[0074] It is LiPF₆ to the mixed solvent of propylene carbonate 50 capacity % and 1 and 2-dimethoxyethane 50 capacity %. The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery (example cell 2 of a comparison) was produced like the example 3 except having dissolved and having prepared the electrolytic solution.

[0075] About the example cell 3 and the example cell 2 of a comparison which were produced as mentioned above, in the 45-degree C ambient atmosphere, charge and discharge were repeated and the discharge capacity in deed each cycle was measured, respectively. The result is shown in drawing 3.

[0076] In addition, charge set the charge electrical potential difference as a maximum of 4.2 V, and was performed by 400mA constant current for 3 hours, and discharge went by 200mA constant current to termination electrical-potential-difference 2.75V.

[0077] The example cell 2 of a comparison which used the mixed solvent of propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane has the large capacity fall accompanying a cycle, it is a 100 cycle eye, and early 405mAh(s) will fall to 200mAh(s) (49%) so that clearly from drawing 3. On the other hand, by the example cell 3 which used the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate, the discharge capacity of a 100 cycle eye is 82% of an early discharge capacity, and it turns out that the fall of discharge capacity is small.

[0078] Therefore, also in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used pitch coke as a negative-electrode ingredient, and used LiMn 2O₄ as a positive-electrode ingredient, when the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate was used as an organic solvent of the electrolytic solution, it was shown that a good charge-and-discharge cycle property is attained.

[0079] In addition, as a result of ordinary temperature's examining a charge-and-discharge cycle property similarly, both the discharge capacity in a 100 cycle time of the cell of the example 2 of a comparison and an example 3 was about 88% of initial discharge capacity.

[0080] The example of the three example comparison of a comparison is LiCoO₂ considering a metal lithium as a positive-electrode ingredient as a negative-electrode ingredient. Moreover, it is the example which used the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate as an organic solvent of the electrolytic solution.

[0081] In order to have produced the negative electrode, first, metal lithium 80micrometer was stuck to both sides of band-like copper foil with a thickness of 15 micrometers by pressure with the lamination roll press machine as a negative-electrode charge collector, and the band-like negative electrode was produced.

[0082] On the other hand, it is LiCoO₂ in order to produce a positive electrode. It mixed according to the polyvinylidene fluoride which is the graphite and the binder which are an electric conduction agent, and the following presentation, and positive-electrode mixture was prepared, the N-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute this positive-electrode mixture, it considered as the shape of a slurry, and the positive-electrode slurry was prepared.

[0083] And after applying the positive-electrode slurry to homogeneity and making both sides of 20-micrometer [in thickness] band-like aluminium foil used as a positive-

electrode charge collector dry it, compression molding was carried out with the roll press machine, and the band-like positive electrode was produced.

[0084] Subsequently, when the separator which consists of a band-like lithium metal negative electrode, a band-like positive electrode, and a microporous polypropylene film was used as a swirl electrode component, each width of face and die length were adjusted, and the swirl type electrode was produced so that it might become the dimension settled suitable for a cell can. Such a produced swirl type electrode was contained with the iron cell can which performed nickel plating, and the electric insulating plate has been arranged in swirl type electrode vertical both sides. And the positive-electrode lead made from aluminum was drawn from positive-electrode *****, and from the negative-electrode charge collector, the negative-electrode lead made from nickel was drawn from the negative-electrode charge collector, and it welded to the cell can, respectively.

[0085] Next, it is LiPF₆ in this cell can in the mixed solvent of propylene carbonate 50 capacity % and diethyl carbonate 50 capacity %. The electrolytic solution in which it was made to dissolve at a rate which becomes 1. one mol /was poured in, the cell lid was fixed by closing a cell can through the insulating obturation gasket which applied asphalt, and the cylinder nonaqueous electrolyte cell (example cell 3 of a comparison) with a diameter [of 20mm] and a height of 50mm was produced.

[0086] Charge and discharge were repeated for the produced example cell 3 of a comparison in ordinary temperature, and the discharge capacity in deed each cycle was measured. The result is shown in drawing 4 .

[0087] In addition, charge set the charge electrical potential difference as a maximum of 4.1 V, and was performed with 250mA current for 7 hours, and discharge was performed to electrical-potential-difference 2.75V from beginning to end by 6-ohm resistance.

[0088] From drawing 4 , discharge capacity falls greatly in connection with repeating charge and discharge, and is falling to 56% of an early discharge capacity in 50 cycles. Therefore, it turned out that the improvement effect of a charge-and-discharge cycle property is shown only after using the above-mentioned mixed solvent for the nonaqueous electrolysis cell which uses a carbon material for a negative electrode from these results by showing that a charge-and-discharge cycle property is not improved even when the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate is used as an organic solvent in the nonaqueous electrolysis rechargeable battery which uses a lithium electrode as a negative electrode.

[0089]

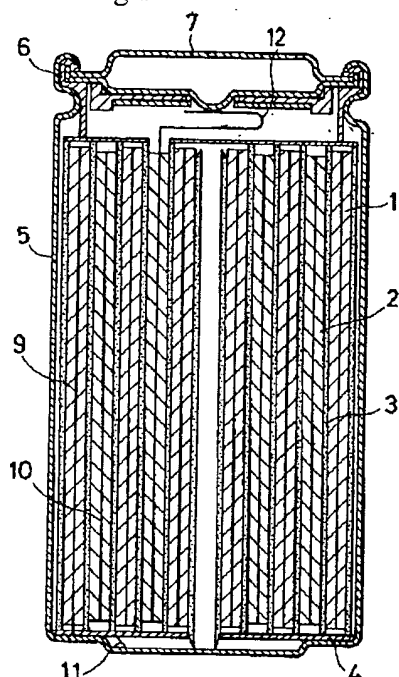
[Effect of the Invention] While energy density is high and is pollution-free in the nonaqueous electrolysis rechargeable battery which uses the compound metallic oxide containing Li as a positive electrode, and uses a carbon ingredient as a negative electrode since the mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate is being used for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention as an organic solvent of the electrolytic solution so that clearly also from the above explanation, a good charge-and-discharge cycle life is shown under hot environments.

[0090] Moreover, in this invention, a positive electrode and a negative electrode are used as the band electrode which fabricated the positive-electrode ingredient or the negative-electrode ingredient to both sides of a charge collector, and since the swirl type electrode which wound these positive electrodes and a negative electrode through the separator is

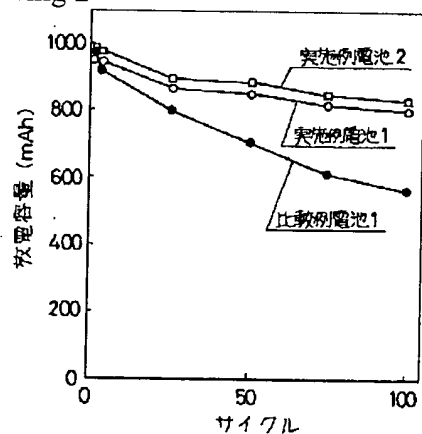
adopted, an effective electrode surface product can realize the cell of a high energy consistency greatly.

[0091] Therefore, according to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention, also in the small portable device by which development is furthered in recent years, the energy of an amount can be enough supplied by the long cycle life, without spoiling the small lightweight nature. Moreover, since the above-mentioned nonaqueous electrolyte rechargeable battery has a good charge-and-discharge cycle property also in an elevated temperature, it can be used in the field which continues broadly as a rechargeable battery which replaces a lead cell or a nickel-cadmium battery.

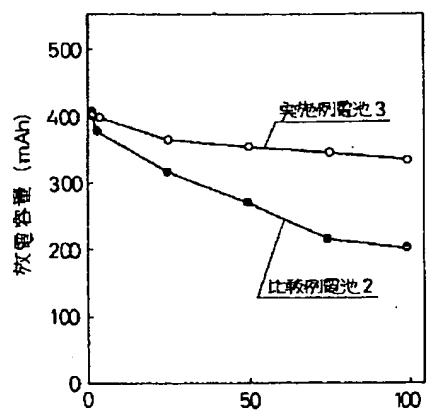
Drawing 1



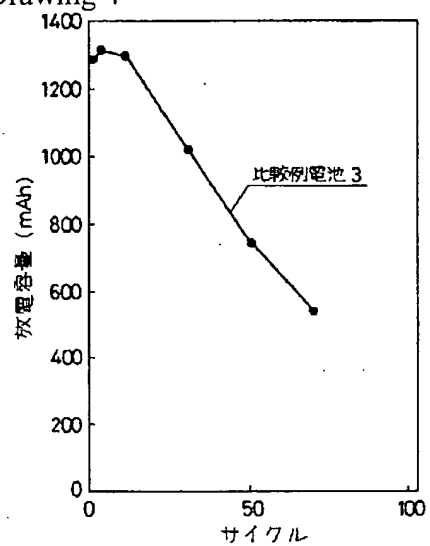
Drawing 2



Drawing 3



Drawing 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)